

Wessen

Conc

ERICH PIGOR

**Zur flammenphotometrischen
Bestimmung von Calcium, Natrium
und Kalium im Blutserum**

**Methodik und Beeinflussung durch Viskosität
und Oberflächenspannung**

LANE MEDICAL LIBRARY
SAN FRANCISCO

*Aus dem Veterinär-Physiologischen Institut
der Justus Liebig-Hochschule in Gießen*

Direktor: Prof. Dr. V. Horn

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium, Natrium und Kalium im Blutserum

Methodik und Beeinflussung durch Viskosität
und Oberflächenspannung

Auszug aus der

INAUGURAL-DISSERTATION

*zur Erlangung des Doktor-Grades der Veterinär-Medizinischen Fakultät
der Justus Liebig-Hochschule zu Gießen*

Eingereicht von

ERICH PIGOR

Tierarzt

aus Recklinghausen

Gießen 1954

Buchdruckerei Michael Laßleben Kallmünz über Regensburg

Mit Genehmigung der Veterinär-Medizinischen Fakultät
der Justus Liebig-Hochschule Gießen

Dekan: Prof. Dr. H. Keller

Berichterstatter: Prof. Dr. V. Horn

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Februar 1954

Meinen Eltern zugeweiht



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153518_0177

Inhalt

Einleitung	7
A) Allgemeines	8
1. Prinzip	8
2. Meßmethoden	9
3. Flammenphotometrische Serumuntersuchungen	9
B) Methodik	11
1. Das Flammenphotometer von Zeiß	11
2. Einfluß des Acetylen-Preßluft-Verhältnisses	12
3. Serumverdünnungen	13
4. Herstellung von Standardlösungen	14
5. Modifikationen der Zeiß'schen Meßmethode	14
a) Die Zeiß'sche Meßmethode	14
b) Versuche mit Blendenregulierung	15
c) Versuche mit Multiflexgalvanometer	16
d) Ermüdung des Photoelements	16
6. Die Modifikation mit Potentiometer und Begrenzung	16
7. Eichung	17
Nachbemerkungen	21
C) Beeinflussung der Ergebnisse durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des Serums	22
1. Viskosität	22
a) Methode der Messungen	22
b) Untersuchung der Modellseren und Ergebnisse	24
2. Oberflächenspannung	25
a) Die Oberflächenspannung des Serums	25
b) Methode	25
c) Untersuchungen mit Modellseren	26
d) Ergebnisse	27
Zusammenfassung	29
Dankadressen	29
Literatur	30
Lebenslauf	31

Einleitung

Die Bestimmung von Calcium, Natrium und Kalium im Serum wird in zunehmendem Maße mit dem Flammenphotometer durchgeführt. Die chemischen Bestimmungsmethoden treten besonders bei klinischen Messungen in den Hintergrund.

Im Rahmen der hämatologischen Untersuchungen des Veterinär-Physiologischen Institutes war es daher interessant, die Normalwerte der Haustiere mit dieser modernen Methode zu ermitteln, zumal nur wenige Angaben in der Literatur gemacht werden.

Es war daher notwendig, zunächst eine geeignete Versuchsmethodik zu finden, welche die laufenden Untersuchungen rasch und sicher durchzuführen gestattet.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Ausarbeitung der Methodik, sowie der Beeinflussung der Meßwerte durch einige physikalische Eigenschaften des Serums. (Viskosität und Oberflächenspannung). Der Einfluß einiger chemischer Faktoren auf die Größe der Meßwerte wurde von Schütz (Diss. Gießen 1954) behandelt. Unter Berücksichtigung der genannten methodischen Untersuchungen, sowohl in chemischer als auch physikalischer Hinsicht, wurden die Normalwerte ermittelt.

A) Allgemeines

1. Prinzip

Beim Erhitzen von Atomen wird Energie durch Stöße übertragen. Ein Teil der übertragenen Energie kann von den Elektronen der Atomhülle absorbiert werden. Bei dieser Art der Energieübertragung wird das Elektron auf eine Bahn mit größerem Durchmesser gehoben; man spricht dann von einem „angeregten“ Zustand des Elektrons bzw. des Atoms. Solche energiereiche (angeregte) Elektronen kehren früher oder später auf ihre frühere Bahn (Grundzustand) zurück. Hierbei geben sie die absorbierte Energie als Strahlung wieder ab. Die Energiedifferenz bedingt die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes.

Das Emissionsspektrum eines Elementes ist vom Bau der Elektronenhülle des betreffenden Atoms und von der Art der Anregung, in unserem Falle von der Temperatur der Flamme abhängig. Je höher die Temperatur, umso linienreicher ist das Spektrum.

Aus dem Mischlicht der Flamme werden bei unserer Arbeitsweise durch entsprechende Licht-Filter einzelne Wellenlängen (Linien) herausgefiltert. Ein dahinter geschaltetes Photoelement erhält diese Teilstrahlung der Flamme und erzeugt einen der Intensität der Strahlung proportionalen Photostrom. Dieser wird an einem Galvanometer gemessen. Von der Konzentration der einzelnen Atome in der Flamme hängt die Intensität der Spektrallinien und damit der Ausschlag am Galvanometer ab.

Die zu untersuchenden Substanzen werden der Flamme als Aerosol zugeführt. Dies wird mit Hilfe eines Zerstäubers hergestellt. Die größeren Tröpfchen werden in kugelförmigen Abscheidern abgetrennt, damit die Flammenemission gleichmäßig ist. Dem Tröpfchen-Luftstrom wird dann noch Acetylen zugemischt, bevor das Ganze oberhalb der Brennerkappe entzündet wird.

Die Intensität der Flammenfärbung ist neben der Konzentration der flammenfärbenden Substanzen in der Untersuchungsflüssigkeit von der Menge und der Dichte des Nebels abhängig, ferner von der Länge des Weges, den der Nebel von der Düse bis in die Flamme zurücklegen muß. Dieser Weg ist bei derselben Apparatur immer der gleiche.

Die Menge des jeweils erzeugten Nebels ist bedingt durch den Widerstand der Ansaugkapillare, durch den Preßluftdruck, durch den Bau der Zerstäuberdüse, dem Mischungsverhältnis von Azetylen-Luft und durch die physikalischen Eigenschaften der Untersuchungssubstanz. Der größte Teil der zerstäubten Substanz gelangt nicht als Nebel in die

Flamme, sondern schlägt sich auf dem Wege bis dahin an den Wänden nieder. Im allgemeinen kommen nur 1—3% der zerstäubten Substanz bis in die Flamme.

Die Konstanterhaltung der Menge des in die Flamme gelangenden Nebels je Zeiteinheit ist eine Voraussetzung für die fehlerfreie quantitative Analyse.

2. Meßmethoden

Das Prinzip der Flammenphotometrie wurde von Lundegårdh (9) u. a. zur quantitativen Analyse von Ca, Na und K angewandt. Bis heute wird in den Laboratorien meist noch die chemische Ca-, Na- und K-Bestimmung ausgeführt; die flammenphotometrischen Methoden finden aber zunehmende Verbreitung.

In größerem Umfange benutzte man zuerst das Flammenphotometer in der Bodenkunde zur Kalibestimmung. So bauten Schuhknecht und Waibel (12, 14) eine Apparatur für das Kalisyndikat Berlin. Norinder bearbeitete als einer der Ersten mit Hilfe eines Flammenphotometers medizinisch-klinische Fragestellungen. Rauterberg und Knippenberg (10) verbesserten die Schuhknecht-Waibel-Apparatur zur Kalibestimmung. Belke und Dierkesmann (2) erprobten und empfehlen das Flammenphotometer von C. Zeiß.

Im Ausland wurde seitdem für das klinische Laboratorium eine große Anzahl neuer Apparate entwickelt. (Perkin-Elmer, Weichselbaum-Varney, Beckmann-Barkley, Lange-Richm u. a.).

Die Flammenphotometrie hat sich in den letzten Jahren in den angloamerikanischen Ländern schneller eingebürgert als bei uns, weil bei der Anschaffung der Apparaturen materielle Gesichtspunkte ausschlaggebend sind. Dennoch kann man allgemeingültige Vorschriften bei dem heutigen Stand der Entwicklung immer noch nicht angeben. Die Methoden müssen in den einzelnen Laboratorien unter fehlerkritischen Gesichtspunkten für die einzelnen Apparaturen und Anwendungsfälle durchgearbeitet werden.

Für unsere Untersuchungen verwandte ich das Flammenphotometer Modell III von Carl Zeiß, Jena, das nach dem Vorgang von Schuhknecht die einzelnen Spektrallinien mit Filtern trennt.

3. Flammenphotometrische Serumuntersuchungen

In der klinischen Medizin sind die Serumuntersuchungen auf den Gehalt an Ca, Na und K von Wichtigkeit. Das Ca kommt als bivalentes Ca-Ion, als undissoziiertes Salz und als indiffusible kolloidale Ca-Eiweißverbindung vor. Das Na und K ist im Serum nur als Ion vorhanden.

Das Kalium findet sich im Serum in einer Konzentration von etwa 20 mg/100 cm³, Natrium etwa 300 mg/100 cm³, Calcium etwa 10 mg/100 cm³.

Mg ist in einer Konzentration von etwa 2 mg/100 cm³ enthalten. Andere Kationen findet man nur in Spuren. Eine Messung derselben mit der flammenphotometrischen Methode ist wegen der dazu notwendigen höheren Temperatur bzw. höheren Konzentration nicht möglich. Die Flammentemperatur bei dem allgemein angewandten Acetylen-Preßluft-Gemisch beträgt nach Gaydon 2250° C abs. Diese Temperatur genügt zur Anregung des K und Na und vieler anderer Kationen, sofern sie in genügend hoher Konzentration vorliegen (diese Voraussetzung ist jedoch bei medizinischen Anwendungen nur für Na, K und Ca gegeben).

Zur Trennung des von den Seren ausgehenden Mischlichtes sind scharf selektierende Filter unbedingt notwendig.

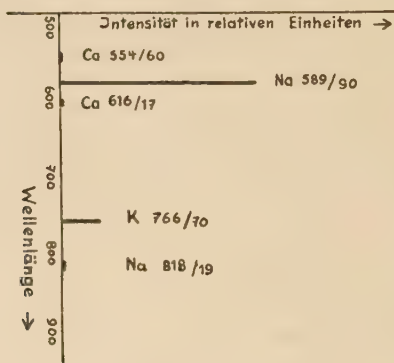


Abbildung 1 zeigt die spektrale Intensitätsverteilung einer Flamme, in die ein 1:5 verdünntes Serum vernebelt wurde (nach Hermann).

Nach der gelben Na-Doppellinie bei 589 mμ ist die zweitstärkste die dunkelrote K-Linie bei 766/70 mμ. Da die K-Linie für das Auge nur noch schwer erkennbar ist, erscheint die Serumflamme gelb. Das Ca bietet nur relativ schwache Linien. Zur Messung mit Farbfilttern verbleibt die schwache grüne Ca-Bande bei 554/60 mμ. Nachteilig wirkt sich in unserem Anwendungsfall deren geringe Intensität (die geringe im Serum vorhandene Ca-Konzentration) aus.

B) Methodik

1. Das Flammenphotometer von Zeiß

Bei meiner Arbeit stand mir das Flammenphotometer von Zeiß, Modell III zur Verfügung. Es arbeitet mit einer Preßluft-Azetylen-Flamme. Als Spender werden normale Druckflaschen benutzt, zweistufige Druckverminderer dienen der Preßluft- und Azetylenregelung. Die Preßluftzuführung wurde durch ein Feinmanometer, die Azetylenentnahme durch einen Wasserfeindruckmesser überwacht.

Durch druckfeste Schläuche gelangt die Preßluft durch eine Düse in ein Zerstäubergefäß. Dabei zerstäubt sie das aus einer rechtwinklig zur Preßluftdüse gestellten Flüssigkeitsdüse nachgesaugte Untersuchungsmaterial und führt dieses über ein Kugelgefäß einem Mischkolben zu. Der Preßluftdüsenöffnung gegenüber befindet sich eine Glaskugel. Sie wirkt als Prallfläche und verteilt den Nebel zu noch feineren Stäubchen.

Mit dem im Mischgefäß zugeführten Acetylen tritt das Nebel-Luft-Acetylen-Gemisch nun in das Brennerrohr ein.

Das Flammenbild, durch einen Hohlspiegel verstärkt, fällt durch ein mehrlinsiges Kondensorsystem auf das Photoelement. Dazwischengeschaltet sind eine Irisblende, ein Auslöserverschluß und eine Filtertrommel. Das Photoelement ist eine Selenpersperrschichtzelle. Die Filter werden als K 77, Na 59 und Ca 56 gemäß ihren spektralen Schwerpunkten bezeichnet.

Der vom Photoelement ausgehende Strom fließt zu einem Spiegelgalvanometer mit Dämpfungswiderstand. Der Spiegel am System reflektiert einen von einer Stablampe kommenden Lichtstrahl auf eine 1 Meter lange Skala. Das Galvanometer war in einer Entfernung von etwa 3 Metern von der Skala möglichst erschütterungsfrei aufgestellt.

Meßvorgang nach Anweisung

Zuerst wird die Preßluft eingeschaltet, anschließend das Acetylen. Das Abflußrohr des Zerstäubergefäßes muß vor dem Anzünden des Gasgemisches mit Wasser gefüllt sein. Die Flamme soll hellblau, spitzkegelig, gleichmäßig und ruhig brennen. Kontrolliert durch eine Mattscheibe, erfolgt die Justierung der Flammenhöhe durch Verschieben des Brennerrohres. Mit Hilfe von Standardlösungen erhält man Ausschläge auf der Skala, deren Teilstrichzahlen als Fixpunkte für die einzustellenden Kurven dienen. Die zu untersuchende Flüssigkeit bringt man in vorher gut gereinigten Uhrglasschalen unter das Ansaugrohr.

2. Einfluß des Acetylen-Preßluft-Verhältnisses

Das Erscheinungsbild der Flamme wird u. a. durch das Preßluft-Acetylen-Mengenverhältnis bestimmt. Die Flamme muß die Temperaturbedingungen erfüllen, die schon oben erwähnt wurden. Die Flamme soll fast farblos sein (bei zu starker Acetylenzuführung färbt sie sich gelb und rußt). Die Kegel über den Düsenöffnungen der Brennerkappen müssen ruhig und klein sein und einen möglichst geringen gelben Saum zeigen. Hüpfet der Kegel, ist der Preßluftdruck zu hoch. Einflüsse der Umgebung, wie Luftzug, Staub und Tabakrauch, sind unbedingt fernzuhalten (Tabakrauch hat einen starken K-Gehalt).

Es ist angebracht, die Acetylenflasche nicht unter einen Druck von 2 atü zu entleeren. Das überdestillierende Aceton beeinflusst sonst die Flamme. Um leichtere Druckschwankungen sowohl des Acetylens als auch der Preßluft ausgleichen zu können, schaltet man zweckmäßigerweise Druckflaschen und Drosselstellen in die Niederdruckleitungen ein.

Wegen der Temperatur und der Konstanterhaltung der Flammenfärbung ist es unbedingt notwendig, das günstigste Acetylen-Preßluft-Verhältnis zu finden. Daher wurden in einem Versuch bei konstantem Preßluftdruck und bei sich änderndem Acetylendruck die Ausschläge einer bestimmten Ca-Lösung gemessen. (Die Blende war offen, das Photoelement 20 min vorermüdet). Es ergaben sich folgende Werte:

	11,1 mg/100 cm ³		20 mg/100 cm ³		11,1 mg/100 cm ³	
	Ca-Lös.		Ca-Lös.		Ca-Lös.	
Preßluftdruck	0,4 atü		0,5 atü		0,55 atü	
a = Actdr.	a	b	a	b	a	b
b = Teilstr.						
	18	85	18	118	22	88
	19	105	20	163	27	220
	20	120	22	205	29	255
	21	145	24	245	30	270
	22	160	26	288	31	280
	23	180	27	318	32	291
	24	190	28	327	33	305
	25	210	29	345	34	315
	26	225	30	358	35	320
	27	230	31	364	36	325
	28	235	32	374	37	328
	29	239	33	376	38	330
	30	244	34	377	39	332
	31	243	35	379	40	332
	33	238	36	379	41	332
	34	237	37	378	42	332
			38	377	43	330
			39	371	44	330
			40	370		
			41	366		

Bei verhältnismäßig geringem Azetylendruck gelingt eine Konstant-erhaltung der Flamme schlecht, da schon ein geringes Sinken oder Steigen des Druckes ein starkes Abfallen oder Ansteigen des Galvanometerausschlages hervorruft. Bei steigendem Azetylendruck werden diese Schwankungen kleiner, um schließlich in einem Kulminationspunkt von den Azetylendruckänderungen überhaupt nicht mehr betroffen zu werden. Zu hoher Azetylendruck muß vermieden werden, weil hier die Flamme gelb gefärbt wird.

Das optimale Azetylen-Preßluft-Verhältnis wird also durch die Lage des Kulminationspunktes bestimmt. Die immer vorhandenen, geringen Azetylendruckschwankungen sind dann ohne Einfluß auf den Galvanometerausschlag. Für meine Arbeit hat es sich als günstig erwiesen, einen Preßluftdruck von 0,5 atü und einen Azetylendruck von 34 mm Wassersäule zu verwenden.

Dieses Verhältnis ist natürlich für jeden Apparat ein anderes. Inwieweit es sich auch bei der Messung verschiedener Elemente ändert, wurde nicht untersucht.

3. Serumverdünnungen

Allgemein ist man dazu übergegangen, die Seren in Verdünnungen zu messen. Die Verdünnung erfolgt meist mit destilliertem Wasser. Der Grad der Verdünnung ist bei den einzelnen Autoren verschieden; neben geringgradigen findet man solche bis zu einem Verhältnis von 1 : 100.

Die Vorteile einer hochgradigen Verdünnung bestehen in erster Linie darin, daß die Seren in ihren physikalischen Eigenschaften den Eichlösungen nähergebracht werden. Ferner vermindert sich der Serumbedarf, auch die Verschmutzungs- und Verstopfungsgefahr verringern sich. Darüberhinaus nähern sich die Eichkurven einer Geraden, weil die gegenseitige Beeinflussung der Elemente kleiner wird.

Die Nachteile der höheren Verdünnungen bestehen in folgendem: Die zu messenden Lichtintensitäten werden geringer und unterscheiden sich nur wenig von der Eigenstrahlung der Flamme (diese ist sehr inkonstant). Ferner entstehen Fehler bei der Verdünnung selbst. Geringe Schmutzfehler wirken sich bei höheren Verdünnungen stärker aus. Weiterhin beeinflussen die durch Ca- und K-Diffusion aus dem Glas in die Eichlösung gelangenden Ionen das Ergebnis mehr als bei geringgradigen Verdünnungen. Vor allem aber benötigt man zur Messung sehr empfindliche Apparaturen, da die Intensität der Strahlung nur gering ist.

Es ergaben sich bei unseren Arbeiten als optimale Verdünnungen Verhältnisse von

1:2 für Ca, 1:10 für Na und K.

(Verdünnung 1:2 gleich 1 Teil Serum auf 1 Teil Aqu. dest.)

Die schwächere Verdünnung des Ca wurde durch die geringe Empfindlichkeit der benutzten Apparatur bedingt. Die notwendig werdenden Korrekturen, die sich aus dem Einfluß der Anregung der anderen Elemente ergaben, mußten dabei in Kauf genommen werden (um die Empfindlichkeit der Messung nicht herabzusetzen und keine größeren Fehler durch Ungenauigkeit der Ablesung zu erhalten.)

Die hohe Lichtintensität der Na- und K-Flamme gestattet dagegen eine Verdünnung im Verhältnis 1 : 10.

4. Herstellung der Standardlösungen

Die Standardlösungen dienen der Aufstellung der Eichkurven und der Kontrolle während der Messungen.

Die Normalwerte des Ca, Na, und K im Serum betragen

Ca 9—11 mg/100 cm³

Na 310—340 mg/100 cm³

K 15—22 mg/100 cm³

Dementsprechend wurden die Standardlösungen angesetzt.

Um nicht jede Standardlösung neu einwiegen zu müssen, wurde von Stammlösungen höherer Konzentration ausgegangen. Beim Ansetzen der Standardlösungen gingen wir jedoch nie über das Verdünnungsverhältnis 1 : 10 hinaus, um die Fehlerquellen nicht noch zu erhöhen.

Als Ca - Stammlösung diente eine 20 mg%ige Lösung. (20 mg/100 cm³). Verwandt wurde CaCO₃ (Merck). Die Lösung wurde durch Zugabe reiner HCl (Merck) hergestellt (0,4994 g CaCO₃ in 1000 ccm Aqu. dest.).

Eine 100 mg%ige NaCl (Merck)-Lösung benutzte ich als Na - Stammlösung.

(2,5418 g NaCl in 1000 ccm Aqu. dest.)

Als K - Stammlösung diente eine 20 mg%ige KCl (Merck)-Lösung. (0,3815 g KCl in 1000 ccm Aqu. dest.)

Von diesen Stammlösungen wurden die Standardlösungen hergestellt.

5. Modifikationen der Zeiß'schen Meßmethode

a) Die Zeiß'sche Meßmethode

Der Apparat wird eingeschaltet, das Flammenbild eingestellt. Zuvor richtet man den Lichtzeiger auf den Nullwert der Skala. Größere Abweichungen gleicht man durch Galvanometerkorrektur, kleinere durch Verschieben der Skala aus. Durch Zerstäuben einer Lösung mittlerer Konzentration bei vorgeschaltetem Filter und geöffnetem Verschluß läßt man 20 min lang „einbrennen“. Der Ausschlag der höchstzumessenden Konzentration wird mit Hilfe der Irisblende in den Skalenbereich

gebracht. Auch Schwankungen während des Messens soll man mit der Blendenregulierung ausgleichen. Während der Arbeit kontrolliert man laufend den Druckmesser.

Den Leerwert des Lösungsmittels bestimmt man zuerst (Wasserwert). Dieser Wert ist bei allen anderen Meßwerten abzuziehen.

Mit der geringsten Konzentration beginnend, stellt man nun die Teilstrichzahl der einzelnen Standardlösungen fest. Auf einen gleichmäßigen Rhythmus der Messungen ist zu achten.

Die Eichkurven müssen öfter neu aufgestellt werden, besonders nach jedem Acetylenflaschenwechsel.

Entsprechend der Anleitung ließen sich mit unseren Standard-(Eich-)Lösungen folgende Werte festlegen:

Luftdruck: 0,4 atü

Acetylendruck: 29 mm Wassersäule

Ca		Na		K	
18 Wasserwert		2 Wasserwert.		5 Wasserwert.	
mg%	Ausschl. i. T.	mg%	Ausschl. i. T.	mg%	Ausschl. i. T.
4	119	200	370	8	47
10	274	300	455	14	72
14	380	350	495	20	91
18	480	400	535	26	107
24	630	500	580	32	122

Da diese Werte für unverdünnte Seren gelten und der dadurch hohe Ca-, Na- und K-Gehalt große Impulse gibt, bleiben die Fehlerprocente in erträglichen Grenzen. Es stellte sich jedoch heraus, daß mit unverdünntem Serum nicht gearbeitet werden kann (ständig auftretende Verstopfung). Außerdem sind die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften gegenüber den Eichlösungen groß. Die Kalium-Messung wurde übrigens mit vollständig geschlossener Blende durchgeführt.

Es wurden weiterhin Messungen an Lösungen durchgeführt, die dem Bereich eines 1:10 verdünnten Serums entsprachen. Für das Ca jedoch wurde das unverdünnte Serum beibehalten, da die Ausschläge sonst zu schwach waren.

Diese neuen Meßwerte befriedigten jedoch in keiner Weise; die Fehler lagen zu hoch.

b) Versuche mit Blendenregulierung

Durch Blendenregulierung wurde nun versucht, die Schwankungen auszugleichen. Ein mittlerer Wert der Kurve (mittlere Konzentration) wurde daher mit der Blende auf einen bestimmten Skalenausschlag eingestellt. Bei Abweichungen ließ sich durch Öffnen oder Schließen der Blende der mittlere Wert wieder auf seinen Fixpunkt einstellen. Nach jeder zweiten bis dritten Messung mußte nachreguliert werden.

Die Ergebnisse, gewonnen an Standardlösungen, schienen zunächst günstig auszufallen (Abweichungen der einzelnen Messungen bis etwa 3 mg%); aber die dann sich anschließenden Messungen an Serum zeigten, daß eine Konstanzhaltung der Meßwerte mit Hilfe der Blendenregulierung nicht zu erreichen war. Da damit die Fehlerprozente stark anstiegen, mußte auch von dieser Methode abgegangen werden.

c) Versuche mit Multiflexgalvanometer

Um die Ausschaltung der erwähnten Fehlerquellen zu erreichen, wurden weiterhin Untersuchungen mit anderen Versuchsanordnungen durchgeführt. Bei Einsatz eines Multiflexgalvanometers (Lange MG 2) anstelle des Spiegelgalvanometers mit vorgeschalteten 1 k bzw. 50 k Ohm — Potentiometern ergab sich dabei keine Verbesserung der Ergebnisse. Auch die Einschaltung von Kondensatoren, um eine bessere Dämpfung der Ausschläge zu erreichen, ließ sich nicht durchführen. Die Versuche waren aber insofern wertvoll, als sich die Einschaltung der Potentiometer auch bei Verwendung des Spiegelgalvanometers als vorteilhaft erwies (siehe weiter unten).

d) Ermüdung des Photoelements

Das Photoelement zeigt bei längerer Bestrahlung eine Ermüdung, d. h. die von ihm ausgehenden Ströme werden geringer. Nach etwa 20 Minuten jedoch stellt sich ein gleichbleibender Wert ein. Hat man nur einzelne Proben zu messen, so kann man mit nichtermüdetem Element arbeiten, bei längeren Untersuchungen muß es jedoch ermüdet werden. Dies geschieht durch 20 Minuten langes „Einbrennen“ mit einer mittellkonzentrierten Ca-, Na- oder K-Lösung. Die Ermüdung des Photoelements richtet sich nach der Bestrahlungsstärke; daher bestrahlt man beim Ermüden mit ganz geöffneter Blende. Die Untersuchungslösungen müssen in möglichst schneller Folge versprüht werden, da bei Pausen eine Erholung des Photoelements eintritt. Schönberg ermüdete anfänglich eine Stunde mit ständigem Wechsel der Beleuchtungsintensität und der Wellenlänge der verwandten Strahlung. Dazu diente ihm ein Sechsweghahn mit Einbrennlösungen verschiedener Konzentration.

Das Photoelement darf außerdem keine Erwärmung erfahren.

6. Die Modifikation mit Potentiometer und Begrenzung

Als beste Methode erwies sich die unter Verwendung des Spiegelgalvanometers (Brieselang Typ 5), das zur Apparatur gehört, mit Potentiometer, ohne Blendenregulierung, mit vorermüdetem Photoelement und mit Begrenzung.

Das Spiegelgalvanometer besitzt eine genügende Empfindlichkeit. Es wurde durch Parallelschaltung eines Widerstands von 40 k Ohm gedämpft. Außerdem schalteten wir zwei Potentiometer, 1 k Ohm und 50 k Ohm, zur Grob- und Feineinstellung parallel. Dadurch war eine weitgehende Regulierung der Stromstärke möglich. Von der sehr ungenauen Blendenregulierung konnte damit abgesehen werden und bei allen Messungen die Blende ganz geöffnet bleiben.

Mit Hilfe des Potentiometers und der Verschiebung der Meßskala wurden für die niedrigsten und höchsten Konzentrationen der Standardlösungsreihe bestimmte Werte festgelegt.

Der niedrigste Wert der Ca-Standardlösungsreihe (2 mg%) wurde auf 40 Teilstriche durch Verschieben der Skala eingestellt. Die 10 mg%ige Lösung soll auf die Teilstrichzahl 200 eingestellt werden. Der Ausschlag der 10mg%igen Lösung liegt zunächst jedoch höher oder tiefer. Durch Regulierung am Potentiometer verändert man die Stromstärke und führt so den Ausschlag der 10 mg%igen Lösung auf 200. Der Ausschlag der 2 mg%igen Lösung steht durch diese Veränderung der Stromstärke nicht mehr auf 40. Diese Abweichung wird wiederum durch Skalenverschiebung ausgeglichen. Die 10 mg%ige Lösung wird in ihrem Ausschlag abermals durch Verstellen des Potentiometers auf 200 eingestellt. Durch mehrmaliges Skalenverschieben und Regulieren am Potentiometer lassen sich die Werte von 2 mg% bis 10 mg% in den Skalenbereich von 40 bis 200 Teilstrichen „einschachteln“.

Diese Methode bietet gegenüber den früheren den Vorteil eines relativ großen Ca-Meßbereichs. Dadurch ist ein genaueres Ablesen möglich.

In ähnlicher Weise wurde bei der Aufstellung der Eichkurven der anderen Elemente vorgegangen.

7. Die Eichung

Die Eichung der Apparatur erfolgte unter den eben erwähnten Bedingungen mit Hilfe der Standardlösungen, die aus den Stammlösungen hergestellt wurden. In jedem Falle betrug der Acetylendruck 34 mm Wassersäule und der Luftdruck 0,5 atü. Es wurden bei Ca vier, bei Na und K je drei Ablesungen vorgenommen.

Ca

0,5 atü, 34 WS, 40—200/2—10 mg%

mg%	Mittelwerte	Fehlerprocente
2	40,0	0,0
3	59,8	1,3
4	80,2	1,0
5	100	1,0

mg ⁰ / ₀	Mittelwerte	Fehlerprocente
6	119,8	0,7
7	139,8	0,6
8	159,8	0,5
9	180,5	0,8
10	200,0	0,0

Die Ca-Kurve kann im Bereich von 2 bis 10 mg% als eine Gerade angesehen werden. Hier bietet die Begrenzungsmethode ihre größten Vorteile: Es ist möglich, die Ca-Werte der Eichkurve direkt zu entnehmen.

Da für die Ca-Messungen das Serum auf 1 : 2 verdünnt wird, beträgt die Teilstrichzahl des Ausschlags das Zehnfache des Serumgehalts an Ca.

Der Zeigerausschlag stellt sich schnell ein und bleibt konstant. Die Fehlerprocente sind gering und betragen im Höchstfalle 1%.

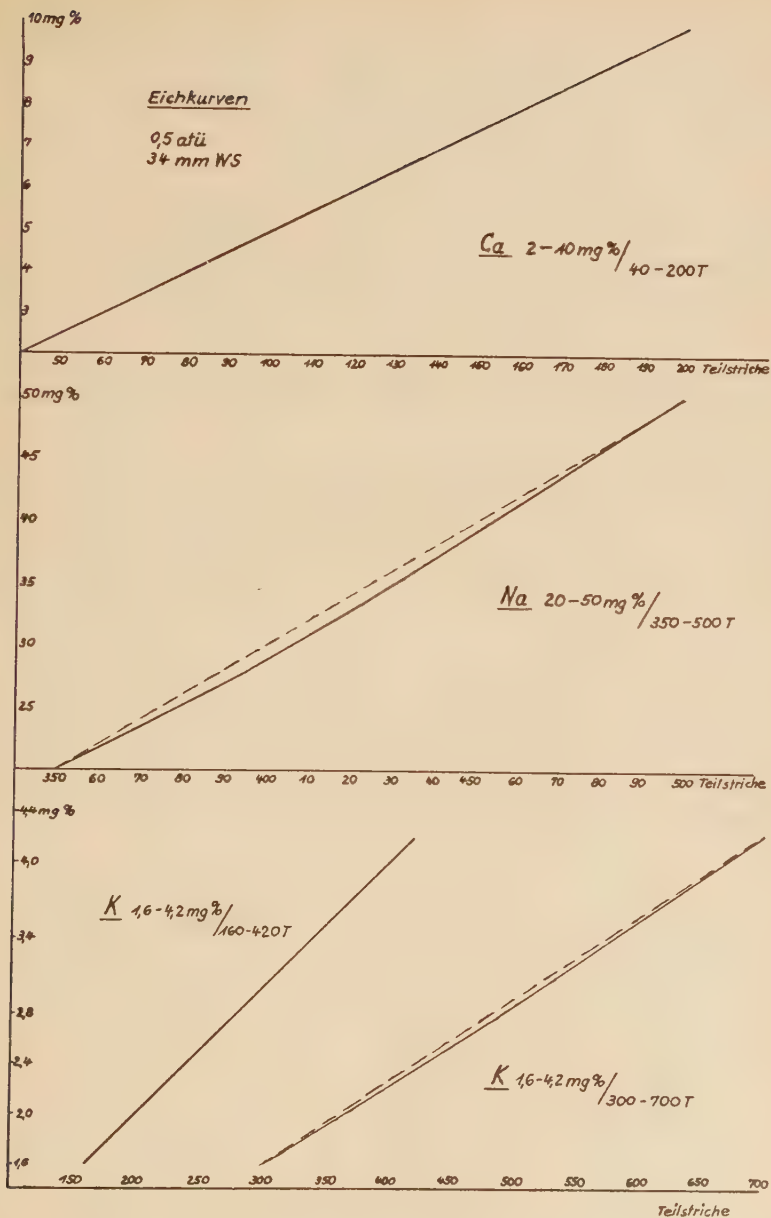
Na

Für die Darstellung der Na-Eichkurve wurden Standardlösungen von 20 bis 50 mg% verwandt. Das entspricht dem Bereich der Na-Werte in einem 1 : 10 verdünnten normalen Serum. Die Begrenzung erfolgte hier zwischen Teilstrich 350 und 500. Wie beim Calcium wurde auch hier die Begrenzung eingeschachtelt.

Na

0,5 atü 20—50 mg% 350—500 Teilstr.

mg%	Mittelwerte	Abweichungen in Prozenten
20	350	
22	362	
24	374	
26	386	
28	396,3	
30	406,6	
32	417	
34	427	bis
36	435,6	zu
38	444,6	0,5%.
40	453,6	
42	462,6	
44	472	
46	481,3	
48	491,3	
50	500	



Eine direkte Ablesung der Werte ist bei der Na-Kurve im Gegensatz zu der Ca-Kurve nicht möglich, da sie keine Gerade darstellt. Die Kurvenlänge von 150 Teilstrichen wurde gewählt, um die Kurve einerseits so lang wie möglich zu machen, andererseits um genügend Spielraum zum Ausgleich der Photoelementermüdung zu haben. Die Vorteile sind hier die gleichen wie beim Ca: schnelle Einstellung des Endwertes, Unabhängigkeit von Schwankungen. Durch die Serumverdünnung von 1 : 10 treten keine Verstopfungen auf, die physikalischen Eigenschaften sind denen der Eichlösungen nahe gekommen. Auch ist noch eine genügende Flammenfärbungsintensität vorhanden. Höhere Serumverdünnungen führen neben größeren Fehlermöglichkeiten zu einer zu geringen Kurvenlänge. Die optimalen Arbeitsbedingungen liegen für die verwandte Anordnung bei 20—50 mg%.

K

Zur Aufstellung der K-Eichkurven dienten Standardlösungen der Konzentration 1,6 bis 4,2 mg% (mg/100 cm³). Diese entsprechen einem 1 : 10 verdünntem Serum.

Anfänglich wurde ein Skalenbereich von 300—700 Teilstrichen für diese Konzentrationen aufgestellt. Wie ersichtlich, weicht die K-Eichkurve kaum von einer Geraden ab. Da die Abweichung innerhalb des Fehlerbereichs liegt, kann man die Kurve als eine Gerade ansehen und die Werte direkt ablesen. Ferner läßt sich auch die Skalenlänge aus diesem Grunde auf dem Bereich von 160—420 Teilstrichen beschränken.

Kalium gibt im Allgemeinen größere Ausschläge als Calcium und Natrium. Dies hat zur Folge, daß die Stromstärke weiter herabgesetzt werden muß (Potentiometer), um auf den Bereich von 300—700 Skalenteilen zu kommen. Während hier die Empfindlichkeit noch relativ groß und der Lichtstrich zunächst unruhig ist, sind die Werte bei der Einstellung von 160—420 Teilstrecken sehr gedämpft.

K

0,4 atü 1,6—4,2 mg% 300—700 Teilstr.

mg%	Mittelwerte	Abweichungen (Skalenteile)
1,6	300	
1,8	329	
2,0	362	
2,2	393	
2,4	424	bis
2,6	455,6	zu
2,8	485,6	1%
3,0	518,3	
3,2	549,6	

mg%	Mittelwerte	Abweichungen (Skalenteile)
3,4	576	
3,6	607,6	bis zu
3,8	635	1 ⁰ / ₀
4,0	665	
4,2	700	

Nachbemerkungen

Bei diesen Eichmessungen wurde durchweg mit einem 20 Minuten lang ermüdeten Photoelement gearbeitet. Die vorangegangene Aufstellung der Ca-, K- und Na-Eichkurven beweist die Brauchbarkeit der Begrenzungsmethode. Sie gewährt Unabhängigkeit von den verschiedensten Einflüssen. Ihre Werte sind z. B. unabhängig von den Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Acetylens. Tageschwankungen der Reinheit der Luft haben keinen Einfluß mehr. Ebenso bleiben Veränderungen an der Apparatur ohne Wirkung. Es ist nicht mehr notwendig, neue Eichkurven aufzustellen, wenn das Brennerrohr verschoben, die Flüssigkeitsdüse verstellt oder verengert wurde, wenn Verunreinigungen aufgetreten waren oder überhaupt Reinigungen notwendig waren. Auch bei einem Wechsel der Einstellung des Acetylendrucks braucht eine neue Eichkurve nicht aufgestellt zu werden.

Dabei ist es jedoch nach jeder zweiten oder dritten Messung unbedingt erforderlich, die Ausschläge in ihren Grenzwerten zu kontrollieren. Die Erfahrung zeigt aber, daß nach genauer Justierung des Geräts die Einstellung lange konstant bleibt.

Die Begrenzungsmethode mag zunächst durch das „Einschachteln“ langwierig erscheinen, nach einiger Übung gelingt die Einstellung jedoch sehr rasch.

Bei der Methode ohne Begrenzung mit einfacher Regulierung durch das Potentiometer (Ausgleich des Sinkens der Eichlösungswerte) ergibt sich eine zusätzliche Fehlerquelle: der Photostrom ist den Widerständen nicht proportional. Diese Fehlerquelle wird bei der Begrenzung weitgehend ausgeschaltet, weil trotz der Widerstandsänderung die Länge des Meßbereichs nicht verändert wird. Mit den verschiedenen Widerständen werden aber die äußeren Einflüsse kompensiert.

C) Beeinflussung der Ergebnisse durch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften des Serums

Bei Messungen mit dem Flammenphotometer an Serum vergleicht man die Ergebnisse mit denen von Lösungen bekannten Gehalts. Dabei ist aber zu bedenken, daß die physikalischen Eigenschaften der Eichlösungen andere sind als die des Serums. Der Zweck der folgenden Untersuchungen liegt in der Ausschaltung der durch diesen Unterschied in den physikalischen Eigenschaften bedingten Fehler.

Die wässerigen Eichlösungen weisen vor allem einen großen Unterschied in der Viskosität gegenüber den Seren auf. Weiterhin ist die Oberflächenspannung verschieden groß.

1. Viskosität

a) Methode der Messungen

Die Viskosität (Visk.) des Wassers beträgt, gemessen im absoluten Maßsystem, 1,004 cP (Centipoise) bei 20° C.

Die Mittelwerte der Visk. bei den Seren der einzelnen Haustiere haben folgende Größe (Eder):

Mittelwert

Pferd	1,51
Rind	1,67
Kalb	1,39
Schaf	1,60
Schwein	1,5

(gemessen in cP)

Der niedrigste gemessene Wert liegt also bei 1,29 cP, der höchste gemessene Wert bei 2,24 cP.

Die Visk. des Serums ist so gut wie ganz von seinem Eiweißgehalt abhängig, der Einfluß der Salze auf die Serumviskosität ist zu vernachlässigen. Auch bei den Eichlösungen spielt der Salzgehalt keine Rolle; damit kann für die Eichlösungen der Viskositätswert des Wassers angenommen werden.

Da die Seren für die Na- und K-Bestimmung durch deren Verdünnung im Verhältnis 1:10 der Visk. der Eichlösungen nähergebracht werden, wird hier der Einfluß des Unterschieds nicht von der gleich

großen Bedeutung sein wie bei der Ca-Messung, bei der das Serum nur im Verhältnis 1:2 verdünnt wird.

Man könnte erwarten, daß die erhöhte Viskosität eine Verkleinerung der Ansauggeschwindigkeit herbeiführt; dadurch würde eine geringere Substanzmenge in die Flamme gelangen und so die Ergebnisse senken.

Um den Einfluß der Visk. festzustellen, wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

Durch Erhöhung der Visk. der Eichlösungen wurden diese dem Serum angeglichen. Die Erhöhung wurde mit einem pflanzlichen Quellmittel erreicht.

Zur Messung der Visk. dieser Modellseren wurde ein Hoeseppler-Fallkugel-Viskosimeter verwandt. Durch Bestimmung der Fallzeit einer Kugel in der zu messenden Flüssigkeit wird unter Zugrundelegen des Stokes'schen Gesetzes deren Visk. nach der Formel errechnet:

$$F = \frac{\eta}{({}^sK - {}^sf) \cdot K}$$

η = Viskos. in cP

F = Fallzeit in sek.

sK = Spez. Gew. d. Kugel

sf = Spez. Gew. d. Flüssigk.

K = Konstante (Kugelfaktor)

Schon wenige Milligramm des Quellmittels genügten, um eine hochvisköse Flüssigkeit herzustellen.

Der Ansatz der Lösungen erfolgte einige Tage vor den Untersuchungen.

Von der hochviskösen Stammlösung wurden nun durch Verdünnung zwei Modellseren hergestellt.

Die Fallzeit der Kugel in dem Modellserum 1 war nach mehreren Messungen im Mittel 192 sek, die im Modellserum 2 248 sek. Bei einer Wiederholung der Messungen nach 24 Stunden waren die Fallzeiten die gleichen.

Die Viskosität der Modellseren betrug damit (nach Einsetzen der Größen

spez. Gew. der Kugel = 2,3903

spez. Gew. d. Flüssigk. = 1

Kugelfaktor K = 0,00593

und der jeweiligen Fallzeit in die obige Formel)

für das Modellserum 1 1,587 cP,

für das Modellserum 2 2,050 cP.

Der Eigengehalt dieser beiden Lösungen an Ca, Na und K wurde flammenphotometrisch bestimmt (durch Vergleich mit Standardlösungen niedrigerer Konzentration).

Sowohl für Modellserum 1 als auch für Modellserum 2 ergaben sich die Werte

$$\begin{aligned} \text{Ca} &= 0,0 \text{ mg}\% \\ \text{Na} &= 0,7 \text{ mg}\% \\ \text{K} &= 0,4 \text{ mg}\% \end{aligned} \quad (\text{mg}\% = \text{mg}/100 \text{ ccm})$$

Dieser geringe Eigengehalt der Modellseren ist zu vernachlässigen.

b) Untersuchung der Modellseren und Ergebnisse

Ein Modellserum muß — unverdünntes Serum zur Grundlage genommen — enthalten:

$$\begin{aligned} 12 \text{ mg}\% \text{ Ca,} \\ 300 \text{ mg}\% \text{ Na,} \\ 20 \text{ mg}\% \text{ K.} \end{aligned}$$

Daher wurden für die Ca-Messungen die Modellseren, um der Verdünnung 1:2 zu entsprechen, auf den Gehalt von 6 mg% Ca, 150 mg% Na und 10 mg% K gebracht, für die Na- und K-Messungen diese Modellseren im Verhältnis 1:5 weiter verdünnt, um dann einem 1:10 verdünnten Serum zu entsprechen.

Ergebnisse:

	Modellserum		
	Nr. 1	Nr. 2	
0,5 atü			
34 Azt. Ws.	(1,587 cP)	(2,050 cP)	
Ca	150	149	Ausschläge i. Tstr.
2—10 mg%/40—200 T.	12,0	12,0	mg% theoretisch
	12,1	12,0	mg% gemessen
Na	412	414	Ausschläge i. Tstr.
20—50 mg%/350—500 T.	300	300	mg% theoretisch
	299	303	mg% gemessen
K	239	240	Ausschläge i. Tstr.
1,6—4,2 mg%/160—420 T.	20,0	20,0	mg% theoretisch
	20,1	20,2	mg% gemessen

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Viskosität auf die Meßwerte keinen Einfluß hat. Die vorhandenen Unterschiede zwischen dem wirklichen (theoretischen) und dem errechneten Gehalt liegen innerhalb des Fehlerbereichs.

Innerhalb der physiologischen Grenzen sind damit größte Viskositätschwankungen anscheinend ohne Einfluß auf die Ergebnisse der von uns angewandten Methode der flammenphotometrischen Bestimmung.

2. Oberflächenspannung

a) Die Oberflächenspannung des Serums

Die Oberflächenspannung (Osp.) ist die Kraft, die bestrebt ist, die Oberfläche von Flüssigkeiten zu verkleinern. Die Größe der Osp. ist bei den einzelnen Flüssigkeiten unterschiedlich. Die Osp. reiner Lösungen und kolloidaler Lösungen unterscheidet sich in ihrer Größe erheblich. Das gilt also auch für die verwandten Eichlösungen und Serum.

Als Zeitabfall bezeichnet man das Absinken der Osp. nach Bildung der freien Oberfläche. Solange er andauert, spricht man von dynamischer, ist er beendet, von statischer Osp. Der Zeitabfalle beruht auf der Adsorption kapillaraktiver Substanzen in die Oberflächenschichten. Der Zeitabfall ist bei den einzelnen Flüssigkeiten unterschiedlich groß. Während er sich bei reinen (echten) Lösungen sofort einstellt, dauert es z. B. bei Seren, also kolloidalen Lösungen, bis zum Erreichen der praktisch statischen Osp. etwa 20 Minuten (Eder). Bei anderen kolloidalen Flüssigkeiten kann die Wanderung der kapillaraktiven Stoffe in die Oberfläche Stunden in Anspruch nehmen.

Diese Vorgänge sind auch nicht ohne Einfluß auf den Ablauf der Vernebelung im Flammenphotometer.

Bei Messungen der Osp. muß die Temperatur konstant gehalten werden, weil sie sich mit steigender Temperatur nahezu linear erniedrigt.

Die Mittelwerte der Osp. des Serums von Haustieren betragen:

Mittelwert	
Pferd	55,7
Rind	56,8
Kalb	53,4
Schaf	54,5
Ziege	49,6
Schwein	52,4
Hund	52,9

gemessen in dyn/cm bei 25° C

Der Mittelwert des Serums aller Haustiere liegt bei 53,6 dyn/cm, die Streuung beträgt $\pm 2,2$ dyn/cm.

b) Methode

Um den Einfluß der Osp. bei der Messung mit dem Flammenphotometer zu prüfen, wurden wiederum Modellseren hergestellt, bei denen mit Hilfe kapillaraktiver Substanzen eine Annäherung an die Osp. von Seren erreicht wurde. Da jedoch schon zum Messen von Seren Serum-

verdünnungen gebraucht werden, ist der Unterschied in der Größe der Osp. verhältnismäßig gering.

Zu beachten ist, daß der Zeitabfall bei Serumverdünnungen viel langsamer vor sich geht als bei unverdünntem Serum. Ein vergleichbarer Wert ist jedoch nur der statische.

Als kapillaraktive Substanzen zur Herstellung der Modellseren diente einmal das bekannte Netzmittel Rei, das sich aber als unbrauchbar erwies, zum anderen Amylalkohol Merck. Von beiden wurden Lösungen angesetzt, die in ihrer Osp. einem normalen Serum entsprachen.

Zur Messung der Osp. bedienten wir uns der Brinkmann'schen Adhäsionsringmethode, deren Prinzip darin besteht, daß aus der zum Abreißen eines Ringes von einer Oberfläche nötigen Kraft der Wert der Osp. berechnet werden kann. Eine Torsionswaage dient der Bestimmung dieser Größe.

Um die Temperatur konstant zu halten (25° C), wurde ein Thermostat mit der Meßvorrichtung verbunden.

Die Eichung des Ringes geschah in Anlehnung an Tomimaga und ergab als Ringkonstante $K = 79,305$. Damit ließ sich unter Verwendung von Eichflüssigkeiten die Formel aufstellen, mit deren Hilfe man aus der Adhäsionsmessung die absolute Osp. in dyn/cm errechnen kann. Sie lautete in unserem Falle:

$$\sigma = mg_x \cdot 0,5019 - 7,05$$

$$\sigma = \text{Osp. der Flüssigkeit, } mg_x = \text{gemessene Milligramm}$$

c) Untersuchungen mit Modellseren

Vorversuche mit Rei verliefen nicht befriedigend, unter anderem auch deswegen, weil Rei viel K und Na und auch etwas Ca enthält. Da im übrigen der Zeitabfall von Rei sehr groß ist, war es für die vorliegenden Untersuchungen ungeeignet.

Im Amylalkohol fand sich jedoch ein kapillaraktiver Stoff, der diese Eigenschaften des Rei nicht besitzt. Sein Vorteil liegt im schnellen Erreichen der statischen Osp. und darin, daß er kein Na, K oder Ca enthält.

Zunächst wurde eine Amylalkohol-Stammlösung hergestellt (1 ccm Amylalkohol Merck mit 99 ccm Aqu. dest. gut geschüttelt und filtriert). Die Messung dieser klaren Lösung ergab 108 mg, das entspricht einer Osp. von 46,7 dyn./cm. Ein meßbarer Abfall der Spannung konnte nicht festgestellt werden.

Diese Stammlösung diente zum Ansatz der Modellseren; diese wurden durch verschieden starke Verdünnung auf 46 bis 60 dyn/cm eingestellt. Die Verdünnungsreihe wurde zunächst gemessen, wobei sich folgende Oberflächenspannungswerte für die einzelnen Lösungen ergaben:

Messung	0	20	30	45	65	80	100%
Osp. in dyn/cm	158	135,5	126	117,5	113	111	108 mg dyn/cm

Zu je 5 ccm dieser Lösungen der Verdünnungsreihe wurden je

1 ccm einer 60 mg⁰/igen Ca-Lösung,

3 ccm einer 500 mg⁰/igen Na-Lösung,

1 ccm einer 100 mg⁰/igen K-Lösung

hinzugesetzt. Sowohl in ihrer Osp. als auch in ihrem Ca-, Na- und K-Gehalt entsprechen diese 6 Modellseren einem 1:2 verdünnten Serum. Zur Na- und K-Messung wurden diese Modellseren dann weiterhin im Verhältnis 1:5 verdünnt und entsprachen dann einem 1:10 verdünnten Serum mit einer in physiologischen Grenzen schwankenden Osp. Zur Kontrolle wurde ferner ein Modellserum mit Wasser anstelle von Amylalkohol gemessen.

d) Ergebnisse

Im Folgenden sind die Ergebnisse dargestellt. Die obere Reihe gibt jeweils die Oberflächenspannung des betreffenden Modells an, die unterste Reihe jeweils die durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Differenz vom Kontrollmodellserum (mit Wasser angesetzt).

Ca	71,8	60,5	55,7	51,5	49,0	48,2	46,7	dyn/cm
	(H ₂ O)							
Ausschlag	149	156	161	169	175	179	189	Teilstr.
gemessene mg ⁰	12,0	12,8	13,3	14,1	14,7	15,1	15,7	mg ⁰
Soll an mg ⁰	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	mg ⁰
Differenz:	0	0,8	1,3	2,1	2,7	3,1	3,7	mg ⁰
Na	71,8	60,5	55,7	51,5	49,0	48,2	46,7	dyn/cm
	(H ₂ O)							
Ausschlag	412	412	413	416	419	421	423	Teilstr.
gemessene mg ⁰	300	300	302	307	312	316	321	mg ⁰
Soll an mg ⁰	300	300	300	300	300	300	300	mg ⁰
Differenz:	0	0	2	7	12	16	21	mg ⁰
K	71,8	60,5	55,7	51,5	49,0	48,2	46,7	dyn/cm
	(H ₂ O)							
Ausschlag	243	246	248	250	251	253	255	Teilstr.
gemessene mg ⁰	20,5	20,7	20,9	21,05	21,1	21,3	21,4	mg ⁰
Soll an mg ⁰	20	20	20	20	20	20	20	mg ⁰
Differenz:	0,5	0,4	0,9	1,05	1,1	1,3	1,4	mg ⁰

Ca

Wie aus Kurve und Tabelle ersichtlich, ist die Beeinflussung der Ca-Werte bedeutend (Die Na- und besonders die K-Werte werden nicht so weitgehend verändert, da hier die Messungen mit höheren Verdünnungen durchgeführt wurden).

Nimmt man für die physiologische Streuung der Osp.-Werte den Bereich 55,8—51,4 dyn/cm an, so liegen bei einem Durchschnittsgehalt von 12 mg% die Ca-Werte in einem Bereich von 13,3 bis 14,1 mg%. Das bedeutet eine durchschnittliche Erhöhung der Meßwerte um 1,7 mg% mit einer Streuung von 0,4 mg%. Es ist also nicht möglich, ohne einen Fehler von 3,3% einen allgemeinen Korrekturfaktor (14,2%) an den abgelesenen Ca-Meßwerten anzubringen.

Zur genauen Ca-Messung bei unserem Vorgehen (ohne Anwendung einer Leitlinie) ist eine vorherige Osp.-Messung unerlässlich. Der Nachteil der flammenphotometrischen Bestimmungsmethode ohne Leitsubstanz ist damit offensichtlich.

Na

Dem Mittelwert der Serenoberflächenspannung von 53,6 dyn/cm entspricht eine durchschnittliche Erhöhung des Na-Wertes um 4,9 mg%. Unter Zugrundelegung der physiologischen Streuung der Osp. der Seren errechnet sich eine Streuung der Na-Erhöhung von 2,1 mg%. Das an den Werten anzubringende Korrekturglied von minus 1,6% (4,9 mg% bei 300 mg% Na) kann dann mit einem erträglichen Fehler von 0,75% verwandt werden. Osp.-Messungen sind (bei der verwandten Anordnung) nicht notwendig.

K

Die durchschnittliche K-Erhöhung bei einer Osp. von 53,6 dyn/cm (Mittelwert) liegt bei 0,98 mg%. Eine Osp.-Streuung von 55,8 bis 51,4 dyn/cm entspricht einer Streuung der K-Wert-Erhöhung von 0,08 mg%. Eine Vernachlässigung des Korrekturgliedes von 0,98 mg% bringt einen Fehler von 4,7% mit sich. Zieht man von den gemessenen K-Werten 4,7% ab, sind diese nur noch mit einem Fehler von 0,4% behaftet.

Die errechneten Korrekturglieder können jedoch nur für Seren gelten, deren Osp. im physiologischen Bereich liegt. Auch deswegen erscheint es beim Arbeiten mit der vorliegenden Apparatur zweckmäßig, vor den Messungen (besonders aber vor Ca-Messungen) auch die Bestimmung der Osp. durchzuführen.

Zusammenfassung

1. Zur Messung der Calcium-, Natrium- und Kaliumkonzentration im Blutserum hat sich eine Modifizierung der Methode des Zeiß'schen Flammenphotometers als zweckmäßig erwiesen. Durch Einschaltung von Potentiometern und durch Begrenzen ist es möglich, die Meßwerte von äußeren Einflüssen weitgehend unabhängig zu machen.
2. Die Viskosität des zu messenden Serums ist ohne Einfluß auf die Ergebnisse.
3. Der Einfluß der Oberflächenspannung dagegen scheint — besonders bei der Calcium-Messung — groß zu sein. Für die vorliegende Apparatur und für die Messung an Seren der Haustiere werden Korrekturmöglichkeiten angegeben.

Ich möchte diese Arbeit nicht beenden, ohne Herrn Prof. Dr. Valentin Horn, Direktor des Veterinär-Physiologischen Institutes der Justus Liebig-Hochschule Gießen, für die Überlassung der Arbeit und für seine bereitwillige Hilfe zu danken.

Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Privatdozent Dr. Dr. Boguth für seine Beratung und Unterstützung, die er mir jederzeit und in allen Schwierigkeiten angedeihen ließ.

Herrn Dr. Herrmann, Hautklinik der Medizinischen Akademie Gießen, gilt mein Dank für die bereitwillige Vermittlung seiner Erfahrungen auf dem Gebiet der Flammenphotometrie. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Eder, Assistent im Veterinär-Physiologischen Institut Gießen für seine Hilfe.

Literatur

1. Alder: Mineralische Bestandteile des Blutserums. Handbuch der Physiologie.
2. Belke u. Dierkesmann: Eine flammenphotometrische Methode zur Bestimmung von Ca, Na und K in biologischen Flüssigkeiten. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. 205. Band, Heft 4—5. 1948.
3. Dunker u. Passow: Einige Möglichkeiten zur Erhöhung der Meßsicherheit bei der Flammenphotometrie. Biochem. Ztschr. 321. Band 1950.
4. Eder: Über die Oberflächenspannung und die Viskosität des Blutserums der Haustiere. Dissertation aus dem Vet. Phys. Inst. Gießen.
5. Gerlach, W.: Spektralanalyse. Ztschrft. f. anorg. Chemie. Bd. 142, 1925.
6. Hübener, H. J.: Die flammenphotometrische Bestimmung im Blutserum. Hoppe-Seyler 289. Bd. 1952.
7. Herrmann, R.: Zur flammenphotometrischen Analyse von Na, K und Ca im Serum. Ztschrft. f. d. ges. exp. Medizin Bd. 118, 1952.
8. Herrmann, R. u. Schellhorn, H.: Ein neuer Zerstäuber für die Flammenphotometrie. Ztschrft. f. angew. Physik. 4. Bd. Heft 6. 1952.
9. Lundegardh, H.: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente. Jena Teil I und II 1929, 1934.
10. Rauterberg u. Knippenberg: Kaliumbestimmung auf flammenphotometrischem Wege. Bodenkunde und Pflanzenernährung. 20. (65) Bd. Heft 5/6.
11. Severinghaus u. Ferrebee: Calcium determination by flamephotometry, methods for serum urine and other fluids. The Journal of biol. Chem. Vol. 187. Dez. 1950.
12. Schuhknecht, W.: Spektr.-analyt. Best. v. Kalium. Z. f. angew. Chemie. Berlin 50, 1937.
13. Schütz, W.: Dissertation Gießen 1954.
14. Spender: Flame photometry. Lancet 1950 II.
15. Waibel, Z. f. techn. Physik. Bd. 13. 1938.

Lebenslauf

Am 23. Juni 1927 wurde ich, Erich Johannes Pigor, als Sohn des Lehrers Johannes Pigor und seiner Ehefrau Theresia, geb. Meyer, in Recklinghausen geboren. Von Ostern 1933 besuchte ich die Volksschule in Recklinghausen S 3 und trat Ostern 1937 in das Städtische Gymnasium Petrinum zu Recklinghausen ein.

Ich gehörte der Anstalt bis zu meiner Einberufung zum Wehrdienst am 20. 11. 44 an und erhielt auf Grund der damaligen Bestimmungen im Februar 1945 den Reifevermerk. Da nach meiner Rückkehr aus der Kriegsgefangenschaft der Reifevermerk von 1945 nicht anerkannt wurde, nahm ich im Sommersemester 1947 an einem Vorsemesterkursus der Universität Heidelberg teil und bestand dort am 12. September 1947 die Reifeprüfung.

Im Wintersemester 1948/49 wurde ich zum Studium der Veterinärmedizin an der Justus Liebig-Hochschule in Gießen zugelassen. Im April 1950 legte ich in Gießen den naturwissenschaftlichen, und im Oktober 1950 den anatomisch-physiologischen Abschnitt der tierärztlichen Vorprüfung ab. Im Wintersemester 1951/52 studierte ich an der Tierärztlichen Hochschule in Wien. Nach Gießen zurückgekehrt, beendigte ich im Juli 1953 mein Studium mit der tierärztlichen Prüfung. Vom 15. August 1953 ab war ich als Veterinärpraktikant tätig. Nach Abschluß der Praktikantenzeit erhielt ich die Approbation.

